

⑬ Int.Cl.⁴H 01 M 4/38
4/26

識別記号

庁内整理番号

7239-5H
Z-7239-5H

⑭ 公開 平成1年(1989)5月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 水素吸蔵合金電極の製造方法

⑯ 特 願 昭62-294332

⑰ 出 願 昭62(1987)11月20日

⑱ 発 明 者	古 川	修 弘	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者	井 上	健 次	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者	松 本	孝 直	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者	亀 岡	誠 司	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑲ 出 願 人	三洋電機株式会社		大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 中島 司朗			

明 細 書

1. 発明の名称

水素吸蔵合金電極の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 2種以上の金属化合物をアルコール溶液に溶解させる第1ステップと、

上記アルコール溶液に多孔体を浸漬した後、この多孔体を乾燥させる第2ステップと、

前記金属化合物を還元させて上記多孔体上に水素吸蔵合金を形成して正極を作成する第3ステップとを有することを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法。

(2) 前記第1ステップにおける金属化合物は、ランタン塩化物(LaCl₃・8H₂O)と、ニッケル塩化物(NiCl₂・6H₂O)とから成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。(3) 前記第1ステップにおける金属化合物は、チタン塩化物(TiCl₃)と、ニッケル塩化物(NiCl₂・6H₂O)とから成ることを特徴とす

る特許請求の範囲第1項記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

(4) 前記第1ステップにおける金属化合物は、ランタン塩化物(LaCl₃・8H₂O)と、ニッケル塩化物(NiCl₂・6H₂O)と、コバルト塩化物(CoCl₂)とから成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。(5) 前記第1ステップにおける金属化合物は、マグネシウム塩化物(MgCl₂・6H₂O)と、ニッケル塩化物(NiCl₂・6H₂O)とから成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。(6) 前記第1ステップにおける金属化合物は、カルシウム塩化物(CaCl₂・6H₂O)と、ニッケル塩化物(NiCl₂・6H₂O)とから成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。(7) 前記第1ステップにおける金属化合物は、ランタン硝酸化合物[La(NO₃)₃・6H₂O]

と、ニッケル硝酸化合物 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) とから成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

(8) 前記第1ステップにおける金属化合物は、マグネシウム過塩素酸化合物 ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) と、ニッケル塩化物 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) とから成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

(9) 前記第2ステップにおいて、金属化合物の還元はリチウム蒸気中で行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

(10) 上記リチウム蒸気中で金属化合物の還元を行なう際に、 $1000^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ の温度範囲で行なうことを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

(11) 前記第2ステップにおける多孔体は、焼結式ニッケルから成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

(12) 前記第2ステップにおける多孔体は、前記第3

ステップにて作成される水素吸蔵合金成分の金属成分の少なくとも一種の成分と同一成分の金属から成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

(13) 前記第2ステップにおいて、浸漬、乾燥工程を複数回繰り返すことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は金属酸化物から成る正極活物質を備えた正極と、水素吸蔵合金を備えた負極とを有する金属-水素アルカリ蓄電池の水素吸蔵合金電極の製造方法に関するものである。

従来の技術

従来より、蓄電池としては鉛電池及びニッケル-カドミウム電池がよく用いられているが、近年、これらの電池より軽量で且つ高容量化が可能な金属-水素アルカリ蓄電池の開発が盛んに行われている。この金属-水素アルカリ蓄電池は、特に低圧で水素を可逆的に吸蔵及び放出することのでき

る水素吸蔵合金を負極に備えると共に、水酸化ニッケル等の金属酸化物からなる正極活物質を正極に備えるような構造である。

ところで、上記金属-水素アルカリ蓄電池の負極に用いられる水素吸蔵合金としては、特公昭59-31829号公報に示すように、チタンとコバルトとからなるようなものが提案されている。しかし、この水素吸蔵合金は粉体の形で用いられているため、水素ガスを繰り返し吸蔵、放出すると徐々に破碎されて微粉化する。このため、水素吸蔵合金が電極から剥離、脱落し、負極の容量が低下するという問題点を有していた。

そこで、特開昭58-27976号公報に示すように、フラッシュ蒸着法により希土類金属-Ni系合金から成る水素吸蔵合金薄膜を基板上に形成するようなものが提案されている。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、上記製造方法で作製した水素吸蔵合金は結晶状であるため、水素吸蔵合金が電極から剥離するという問題を完全に解決するには到

らない。更に、水素吸蔵合金作製工程を経た後に薄膜工程が必要となるため製造工程が複雑化し、電池の製造コストが高くなり、加えて、水素吸蔵合金の膜厚を大きくすることができないため、水素吸蔵合金の高容量化を図ることができない等の問題点を有していた。

本発明は従来のこのような問題点を解決して、水素ガスの吸蔵、放出を繰り返し行った場合であっても水素吸蔵合金が電極から剥離するのを完全に防止して電池容量が低下するのを防ぎ、且つ製造工程を簡素化し、加えて水素吸蔵合金の高容量化を図ることにより、高品質、高性能且つ安価な水素吸蔵合金電極の製造方法の提供を目的とするものである。

問題点を解決するための手段

本発明は上記の目的を達成するために、2種以上の金属化合物をアルコール溶液に溶解させる第1ステップと、上記アルコール溶液に多孔体を浸漬した後、この多孔体を乾燥させる第2ステップと、前記金属化合物を還元させて上記多孔体上に

水素吸蔵合金を形成して正極を作成する第3ステップとを有する特徴とするものである。

作 用

本発明は上記のように、多孔体の表面に付着した2種以上の金属化合物を還元させて、多孔体の表面に水素吸蔵合金を形成している。このように、多孔体の表面にて水素吸蔵合金を形成しているので、多孔体と水素吸蔵合金との密着性が向上する。この結果、水素ガスの吸蔵、放出を繰り返し行っても水素吸蔵合金は破砕されず、水素吸蔵合金が微粉化するのを防ぐことができるので、負極から水素吸蔵合金が剥離、脱落するのを防止しうる。

また、上記製造方法で作製された水素吸蔵合金はアモルファス化しているということによっても、水素吸蔵合金が微粉化するのを防ぐことができ、負極から水素吸蔵合金が剥離、脱落するのを防止しうる。

更に、上記の如く多孔体と水素吸蔵合金との密着性は良好であるため、多孔体の表面に厚い水素吸蔵層を形成することができ、負極の水素吸蔵量

を多くすることができる。

加えて、水素吸蔵合金を別途作製する工程が不要となるので、製造工程を簡素化することができる。

実 施 例

以下、本発明の実施例について述べる。

(第1実施例)

まず初めに、ランタン塩化物($\text{LaCl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 400gと、ニッケル塩化物($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1200gとをアルコール溶液に溶解させる。次に、このアルコール溶液に焼結式ニッケル板を浸漬した後、この焼結式ニッケル板を乾燥させる。そして、これら浸漬、乾燥工程を数回繰り返した後、上記焼結式ニッケル板を金属リチウムの蒸気中(温度1100℃)で1時間加熱し、上記両塩化物を還元させる。しかる後、焼結式ニッケル板を冷却し、更にこの焼結式ニッケル板をアルコール溶液に浸漬して未反応の前記塩化物をアルコール溶液に溶出させて、焼結式ニッケル板上から未反応の塩化物を除去する。これに

よって、焼結式ニッケル板の表面には LaNi_5 という組成の水素吸蔵合金が形成される。

(第2実施例)

金属化合物として、チタン塩化物(TiCl_3) 200gと、ニッケル塩化物($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 200gとを用い、且つ加熱温度を1000℃で行った以外は第1実施例と同様にして作成した。これにより、焼結式ニッケル板の表面には Ti_2Ni という組成の水素吸蔵合金が形成される。

(第3実施例)

金属化合物として、ランタン塩化物($\text{LaCl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 400gと、ニッケル塩化物($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 500gと、コバルト塩化物(CoCl_2) 400gとを用い、且つ加熱温度を1300℃で行った以外は第1実施例と同様にして作成した。これにより、焼結式ニッケル板の表面には、 LaNi_5Co_2 という組成を有する水素吸蔵合金が形成される。

(第4実施例)

金属化合物として、マグネシウム塩化物($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 400gと、ニッケル塩化物($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 250gとを用い、且つ加熱温度を1300℃で行った以外は第1実施例と同様にして作成した。これにより、焼結式ニッケル板の表面には Mg_2Ni という組成の水素吸蔵合金が形成される。

(第5実施例)

金属化合物として、カルシウム塩化物($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 200gと、ニッケル塩化物($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1000gとを用い、且つ加熱温度を1300℃で行った以外は第1実施例と同様にして作成した。これにより、焼結式ニッケル板の表面には CaNi_2 という組成の水素吸蔵合金が形成される。

(第6実施例)

金属化合物として、ランタン硝酸化合物($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 100gと、ニッケル硝酸化合物($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1400gとを用いた以外は第1実施例と同様にして作

成した。これにより、焼結式ニッケル板の表面には LaNi_5 という水素吸蔵合金が形成される。

(第7実施例)

金属化合物として、マグネシウム過塩素酸化合物 $[\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2]$ 200gと、ニッケル塩化物 $(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 400gとを用い、且つ加熱温度を1300℃で行った以外は第1実施例と同様にして作成した。これにより、焼結式ニッケル板の表面には Mg_2Ni という組成の水素吸蔵合金が形成される。

尚、上記第1実施例乃至第7実施例においては水素吸蔵合金の製造方法について説明したが、これら水素吸蔵合金を電極として使用できることは実験により確認済である。

ここで、第1実施例、第2実施例、第4実施例、及び第5実施例で作製した水素吸蔵多孔体をそれぞれ圧力容器に充填し、水素ガスを吸蔵させたときの水素吸蔵量を以下の表1に示す。尚、実験条件は40℃の温度雰囲気、水素ガス圧は20気

圧で行った。

表 1

実施例	水素吸蔵合金	水素吸蔵量(Wt%)
第 1	LaNi_5	1.3
第 2	Ti_2Ni	1.2
第 4	Mg_2Ni	3.5
第 5	CaNi_5	1.1

上記表1から明らかなように、第1実施例の水素吸蔵合金 (LaNi_5) では水素吸蔵量が1.3wt%であり、第2実施例の水素吸蔵合金 (Ti_2Ni) では水素吸蔵量が1.2wt%であり、第4実施例の水素吸蔵合金 (Mg_2Ni) では水素吸蔵量が3.5wt%であり、第5実施例の水素吸蔵合金 (CaNi_5) では水素吸蔵量が1.1wt%であることが認められる。この結果、熔解法により作製した合金と同程度の水素吸蔵量を有していることが伺える。

(第8実施例)

前記第3実施例の方法を用いて、焼結式ニッケル板の表面に厚み25～30μmの LaNi_5C

膜を形成した水素吸蔵多孔体から成る負極と、理論容量500mAhの公知の焼結式ニッケル極から成る正極と、6規定の水酸化カリウム水溶液から成る電解液とを用いてニッケル水素電池を作製した。

以下、この電池を(A)電池と称する。

(比較例)

LaNi_5Co 合金粉末とNi粉末とをNi網で覆った後これを加圧形成して作成した負極を用いる他は上記第8実施例と同様の方法で製造した。

以下、この電池を(B)電池と称する。

ここで、上記第8実施例の(A)電池と、比較例の(B)電池とのサイクル特性試験を行ったので、その結果を第1図に示す。

尚、試験条件は1/5 Cの電流値で5時間充電した後、1/2 Cの電流値で放電電圧が1.0Vに低下するまで放電を行なった。

第1図より、比較例の(B)電池では約2200サイクル経過後に急激に電池容量が低下するの

に対して、本発明の(A)電池では3000サイクル経過後であっても電池容量の急激な低下は認められない。したがって、本発明の(A)電池は、比較例の(B)電池に比べ、サイクル寿命が飛躍的に向上していることが伺える。

これは以下に示す理由によるものと考えられる。即ち、比較例の(B)電池の負極では合金は粉末状態であるため、充放電が繰り返されるにしたがって合金が微粉化し、これにより、合金が負極から剝離、脱落するのに対し、本発明の(A)電池では、焼結式ニッケル板の表面で合金を作製しているため、合金と焼結式ニッケル板の密着性が良好となり、合金が負極から剝離、脱落するのを防止しうるからである。特に、第8実施例の如く合金の一部に多孔体の金属(本実施例ではニッケル)と同一の金属が含まれていれば、合金と多孔体との密着性をより向上させることができる。更に、(A)電池の水素吸蔵合金はアモルファス化しているため、一層微粉化し難くなる。

発明の効果

本発明の水素吸蔵合金電極の製造方法は以上の
ように、多孔体⁽¹⁾にて水素吸蔵合金を形成し
ているので、多孔体と水素吸蔵合金との密着性が
向上する。従って、水素ガスの吸蔵、放出を繰り
返し行っても水素吸蔵合金は破砕されず、水素吸
蔵合金が微粉化するのを防ぐことができるので、
負極から水素吸蔵合金が剥離、脱落するのを防止
できる。また、上記製造方法で作製された水素吸
蔵合金はアモルファス化しているということによ
っても、水素吸蔵合金が微粉化するのを防ぐこと
ができ、負極から合金が剥離、脱落するのを防止
しうる。これらのことから、充放電を繰り返し行
っても電池容量は低下しないので、金属-水素ア
ルカリ蓄電池の品質を飛躍的に向上させることが
できる。

更に、上記の如く多孔体と水素吸蔵合金との密
着性は良いため、多孔体の表面に厚い水素吸蔵層
を形成しうるので、負極の水素吸蔵量を多くする
ことができる。これにより、金属-水素アルカリ
蓄電池の性能を著しく向上させることが可能とな

る。

加えて⁽²⁾水素吸蔵合金を別途作製する工程が不
要となるので、製造工程を簡素化することができ、
低コストで金属-水素アルカリ蓄電池を作製しう
る等の効果を奏する。

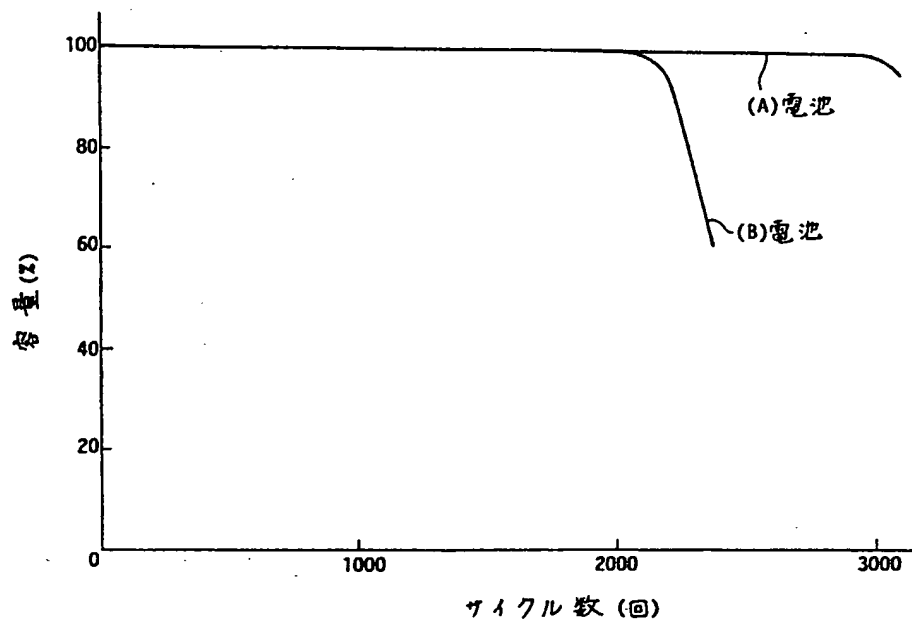
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の(A)電池と比較例の(B)
電池とのサイクル特性を示すグラフである。

特許出願人 : 三洋電機 株式会社

代理人 : 弁理士 中島 司朗

第 1 図



手続補正書(自発)

昭和63年3月9日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第294332号

2. 発明の名称

水素吸蔵合金電極の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 守口市京阪本通2丁目18番地

名称 (188)三洋電機株式会社

代表者 井植



連絡先: 電話(東京) 835-1111 特許センター駐在 中川



2. 特許請求の範囲

(1) 2種以上の金属化合物をアルコール溶液に溶解させる第1ステップと、

上記アルコール溶液に多孔体を浸漬した後、この多孔体を乾燥させる第2ステップと、

前記金属化合物を還元させて上記多孔体上に水素吸蔵合金を形成して負極を作成する第3ステップとを有することを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法。

(2) 前記第1ステップにおける金属化合物は、ランタン塩化物($\text{LaCl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)と、ニッケル塩化物($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)とから成ることを特徴とする請求項1記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

(3) 前記第1ステップにおける金属化合物は、チタン塩化物(TiCl_2)と、ニッケル塩化物($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)とから成ることを特徴とする請求項1記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

(4) 前記第1ステップにおける金属化合物は、ランタン塩化物($\text{LaCl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)と、ニッケル

4. 補正の対象

(1) 明細書「特許請求の範囲」の欄。

(2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

5. 補正の内容

(1) 明細書の「特許請求の範囲」を、別紙のとおり補正する。

(2) 明細書第6頁第4行目に「合金の膜厚…できないため」とあるのを、「合金を厚くすることができず」と補正する。

(3) 明細書第7頁第1行目に「正極」とあるのを、「負極」と補正する。

(4) 明細書第10頁第18行目及び第19行目に「(No8)」とあるのを、「(NO8)」と補正する。

ル塩化物($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)と、コバルト塩化物(CoCl_2)とから成ることを特徴とする請求項1記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

(5) 前記第1ステップにおける金属化合物は、マグネシウム塩化物($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)と、ニッケル塩化物($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)とから成ることを特徴とする請求項1記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

(6) 前記第1ステップにおける金属化合物は、カルシウム塩化物($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)と、ニッケル塩化物($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)とから成ることを特徴とする請求項1記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

(7) 前記第1ステップにおける金属化合物は、ランタン硝酸化合物($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)と、ニッケル硝酸化合物($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)とから成ることを特徴とする請求項1記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

(8) 前記第1ステップにおける金属化合物は、マグネシウム過塩素酸化合物($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$)と、

ニッケル塩化物($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)とから成ることを特徴とする請求項1記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

(9) 前記第2ステップにおいて、金属化合物の還元はリチウム蒸気中で行なうことを特徴とする請求項1記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

(10) 上記リチウム蒸気中で金属化合物の還元を行なう際に、1000℃～1300℃の温度範囲で行なうことを特徴とする請求項9記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

(11) 前記第2ステップにおける多孔体は、焼結式ニッケルから成ることを特徴とする請求項1記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

(12) 前記第2ステップにおける多孔体は、前記第3ステップにて作成される水素吸蔵合金成分の金属の成分のうち少なくとも一種の成分と同一成分の金属から成ることを特徴とする請求項1記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

(13) 前記第2ステップにおいて、浸漬、乾燥工程を複数回繰り返すことを特徴とする請求項1記

51457-2002600-10361

DELPHION

Log On | Work Files | Speed Searches

RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent Help

Select PR

The Delphion Integrated View: INPADOC Record

Get Now: ☒ PDF | [More choices...](#)

Tools: Add to Work File:

View: Jump to: Go to: [Derwent](#) ☒ Email this to a friend

Title: CN1134861A: METHOD FOR STEELPLATE PUNCHING PROCESSING

Derwent Title: Punching processing method of layered steel plates - by layering steel plates such that steel plate positioned at least to punching side is pierced internally as notched part runs away while punching piece moves internally to layered steel plates [\[Derwent Record\]](#)

Country: CN China

Kind: A Unexamined APPLIC. open to Public inspection

Inventor: EKAWA TETSUJI; Japan
TOOI HIROYUKI; Japan

Assignee: TOYOTA JIDOSHA K.K. Japan
[News, Profiles, Stocks and More about this company.](#)

Published / Filed: 1996-11-06 / 1996-04-26

Application Number: CN19969696100253

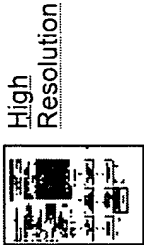
IPC Code: B21D 28/00;

ECLA Code: None

Priority Number: 1995-04- JP1995000105793

INPADOC Legal Status: None [Get Now: Family Legal Status Report](#)

PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title
<input checked="" type="checkbox"/>	JP08300061A2	1996-11-19	1995-04-28	STEEL PLATE PUNCHING METHOD
<input checked="" type="checkbox"/>	JP02894240B2	1999-05-24	1995-04-28	



High Resolution

<input checked="" type="checkbox"/>	CN1134861A	1996-11-06	1996-04-26	METHOD FOR STEELPLATE PUNCHING PROCESSING
3 family members shown above				

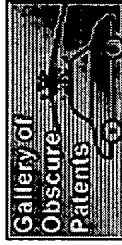
Other Abstract

None

Info:



Copyright © 1997-2004 The Thomson Corporation
[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [Help](#)



[Nominate this for the Gallery...](#)

BEST AVAILABLE COPY